

28. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   9 月 2 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 3 6 9 9 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 3 3 6 9 9 2 ]

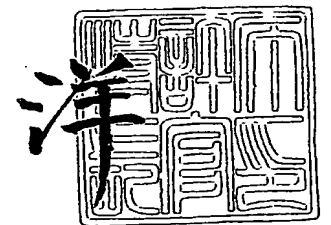
出      願      人            富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P045938  
【提出日】 平成15年 9月29日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09D 11/00  
B41J 2/01

【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内  
【氏名】 田口 敏樹

【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内  
【氏名】 永田 幸三

【特許出願人】  
【識別番号】 000005201  
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100105647  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小栗 昌平  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100105474  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 本多 弘徳  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100108589  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 市川 利光  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100115107  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高松 猛  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100090343  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 栗宇 百合子  
【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 092740  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0003489

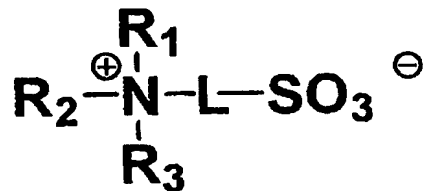
## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

支持体上にインク受容層を有するインクジェット用記録材料において、該インク受容層が下記一般式 (A) で表される化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

一般式 (A)

【化 1】



式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$  はアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、それぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。 $\text{L}$  は 2 価の連結基を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 $\text{L}$  中の少なくとも 1 つに、炭素数 8 以上の基を含有する。

## 【請求項 2】

前記インク受容層が、更に水溶性樹脂を含有する第 1 または 2 項に記載のインクジェット用記録材料。

## 【請求項 3】

前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、ゼラチン類の少なくとも 1 種である第 1 ～ 3 項のいずれかに記載のインクジェット用記録材料。

## 【請求項 4】

前記インク受容層が、更に微粒子を含有する第 1 ～ 4 項のいずれかに記載のインクジェット用記録材料。

## 【請求項 5】

前記微粒子が、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、擬ペーマイトの少なくとも 1 種である第 1 ～ 4 項のいずれかに記載のインクジェット用記録材料。

## 【請求項 6】

前記インク受容層が、水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有する第 1 ～ 6 項のいずれかに記載のインクジェット用記録材料。

## 【請求項 7】

前記インク受容層が、更に媒染剤を含有する第 1 ～ 7 項のいずれかに記載のインクジェット用記録材料。

## 【請求項 8】

前記インク受容層が、少なくとも微粒子、水溶性樹脂、及び架橋剤を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、(1) 前記塗布液を塗布すると同時、(2) 前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前のいずれかのときに、 $\text{pH}$  8 以上の塩基性溶液を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行われることを特徴とする第 1 ～ 8 項のいずれかに記載のインクジェット用記録材料。

## 【請求項 9】

第 1 ～ 8 項記載のインクジェット用記録材料に、インクジェットプリンタを用いてインクを打滴することにより、印画もしくは印字することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 10】

少なくとも1つのインクに、ベタイン化合物が含有されていることを特徴とする、第9項記載のインクジェット記録方法。

【請求項 11】

ベタイン化合物が、第1項記載の一般式(A)で表される化合物であることを特徴とする、第10項記載のインクジェット記録方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】インクジェット用記録材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性インク（色材として染料又は顔料を用いたもの）及び油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、熔融液状化させて印画に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に供給される被記録材に関し、詳しくは、画像の耐久性に優れたインクジェット用記録材料ならびにインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、情報技術産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報処理システムに適した記録方法および記録装置も開発され、各々実用化されている。

これらの記録方法の中でも、インクジェット記録方法は、多種の被記録材料に記録可能なこと、ハード（装置）が比較的安価でコンパクトであること、静粛性に優れること等の利点から、オフィスは勿論、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】

また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきており、このようなハード（装置）の進歩に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。

このインクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、（１）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（２）インクドットの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、（３）粒状性が良好であること、（４）ドットの真円性が高いこと、（５）色濃度が高いこと、（６）彩度が高いこと（くすみのないこと）、（７）印画部の耐水性や耐光性、耐オゾン性が良好なこと、（８）記録シートの白色度が高いこと、（９）記録シートの保存性が良好なこと（長期保存でも黄変着色を起こさないこと、長期保存で画像がにじまないこと（経時ニジミが良好な事））、（１０）変形しにくく寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、（１１）ハード走行性が良好であること等が挙げられる。

更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途においては、上記諸特性に加えて、光沢性、表面平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】

上記した諸特性の向上を目的として、近年ではインク受容層に多孔質構造を有するインクジェット用記録材料が開発され実用化されている。このようなインクジェット用記録材料は多孔質構造を有することで、インク受容性（速乾性）に優れ高い光沢を有する。

【0005】

例えば、特開平１０－１１９４２３号や同１０－２１７６０１号公報等では、微細な無機顔料粒子及び水溶性樹脂を含有し、高い空隙率を有するインク受容層が支持体上に設けられたインクジェット用記録材料が提案されている。

これらの用記録材料、特に、無機顔料微粒子としてシリカを用いた多孔質構造からなるインク受容層を設けたインクジェット用記録材料は、その構成によりインク吸収性に優れ、高解像度の画像を形成し得る高いインク受容性能を有し且つ高光沢を示すことができる。

【0006】

しかしながら、空気中の微量ガス、特にオゾンは、経時による記録画像の褪色の原因となる。上述の多孔質構造を有するインク受容層からなる記録材料は、多くの空隙を有することから、空気中のオゾンガスによって記録画像が褪色し易い。このため、上記多孔質構造のインク受容層を有する記録材料にとって、空気中のオゾンに対する耐性（耐オゾン性）は非常に重要な特性である。この欠点を克服するため、発明者は鋭意努力し、ペタイン型化合物が有効であることを見出した。特に本発明で記載のスルホペタイン型化合物が有

効であることを見出した。

【特許文献1】特開平10-119423号公報

【特許文献2】特開平10-217601号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、画像のオゾン耐久性に優れたインクジェット用記録シートならびにインクジェット記録方法を与えることにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

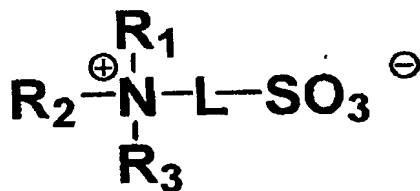
上記課題を解決するための本発明の前記課題は、下記的手段によって達成された。

1) 支持体上にインク受容層を有するインクジェット用記録材料において、該インク受容層が下記一般式で表される化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料

一般式 (A)

【0009】

【化1】



【0010】

式中、 $R_1 \sim R_3$ はアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、それぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。 $L$ は2価の連結基を表す。 $R_1 \sim R_3$ 、 $L$ 中の少なくとも1つに、炭素数8以上の基を含有する。

2) 前記インク受容層が、更に水溶性樹脂を含有することを特徴とする第1または2項に記載のインクジェット用記録材料。

3) 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、及びゼラチン類から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする第1～3項のいずれかに記載のインクジェット用記録材料。該水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂である場合が好ましい。

4) 前記インク受容層が、更に微粒子を含有することを特徴とする第1～4項のいずれかに記載のインクジェット用記録材料。

5) 前記微粒子が、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、及び擬ペーマイトから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする第1～4項のいずれかに記載のインクジェット用記録材料。

6) 前記インク受容層が、水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有することを特徴とする第2～6項のいずれかに記載のインクジェット用記録材料。

7) 前記インク受容層が、更に媒染剤を含有することを特徴とする第1～7項のいずれかに記載のインクジェット用記録材料。

8) 前記インク受容層が、少なくとも微粒子、水溶性樹脂、及び架橋剤を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、(1)前記塗布液を塗布すると同時、(2)前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前のいずれかのときに、 $pH 8$ 以上の塩基性溶液を前記塗布層又は塗膜

に付与することにより行われることを特徴とする第1～8項のいずれかに記載のインクジェット用記録材料。

9) 第1～8項記載のインクジェット用記録材料に、インクジェットプリンタを用いてインクを打滴することにより、印画もしくは印字することを特徴とするインクジェット記録方法。

10) 少なくとも1つのインクに、ベタイン化合物が含有されていることを特徴とする、第9項記載のインクジェット記録方法。

11) ベタイン化合物が、第1項記載の一般式(A)で表される化合物であることを特徴とする、第10項記載のインクジェット記録方法。

12) 少なくとも微粒子、水溶性樹脂、及び架橋剤を含有する塗布液を塗布し、(1)前記塗布液を塗布すると同時、(2)前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前のいずれかのときに、pH8以上の塩基性溶液を前記塗布層又は塗膜に付与して架橋硬化を行うことを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法。

#### 【発明の効果】

##### 【0011】

本発明により、耐候性、特に画像の耐光性、熱堅牢性、及びオゾン耐久性に優れたインクジェット用記録材料ならびにインクジェット記録方法を与えることができる。一般式(A)で表される化合物と染料との相互作用により耐候性の効果が著しい。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0012】

本発明のインクジェット用記録材料は、スルホベタイン型化合物を含有するという特徴を有する。ただしスルホベタイン型化合物の中でも、前掲の一般式(A)で表される化合物を本発明では用いる。

式中、 $R_1 \sim R_3$ はアルキル基(置換されていてもよい。好ましくは炭素数1ないし20の基である。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、セチル基、ステアシル基、オレイル基など)、アリール基(置換されていてもよい。好ましくは炭素数6ないし20の基である。例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、クミル基、ドデシルフェニル基など)、ヘテロ環基(置換されていてもよい。好ましくは炭素数2ないし20の基である。例えばピリジル基、キノリル基など)、を表し、それぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。この中で特に好ましくはアルキル基である。Lは2価の連結基を表す。この例としては、アルキレン基、アリーレン基を基本的な構成単位として含む2価の連結基が好ましい。連結主鎖部に酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含有してもよい。 $R_1 \sim R_3$ 、Lには種々の置換基が置換可能である。例えばアルキル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2 -ブテニル、3 -ペンテニル等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばプロパルギル、3 -ペンチニル等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p -メチルフェニル、ナフチル等が挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～12、特に好ましくは炭素数0～6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ等が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、

例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル、アゼピニル等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。)等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されても良い。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっても良い。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していても良い。また、 $R_1 \sim R_3$ もしくはLを介して、ペタイン構造が複数含まれていてもよい。

**【0013】**

本発明の化合物においては、 $R_1 \sim R_3$ 、L中の少なくとも1つに、炭素数8以上の基を含



有する。中でも特に、 $R_1 \sim R_3$  に長鎖アルキル基（好ましくは炭素数 8 以上のアルキル基）が含有されるものが好ましい。

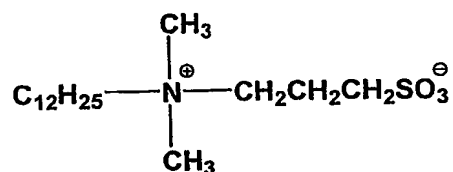
【0014】

以下に本発明の化合物として好ましい例を列挙するが、本発明はもちろんこれによって限定されるものではない。

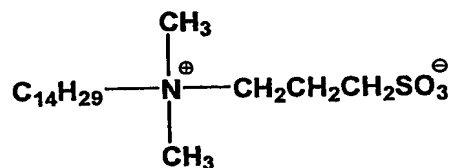
【0015】

【化 2】

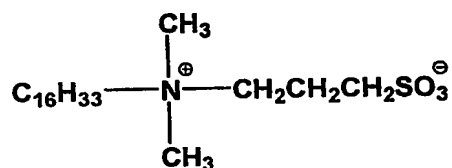
X-1



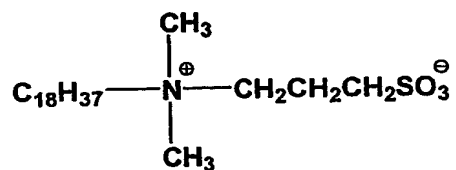
X-2



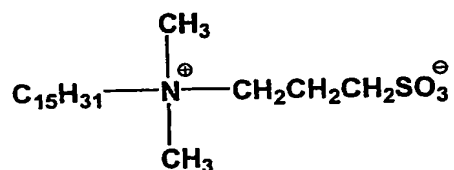
X-3



X-4



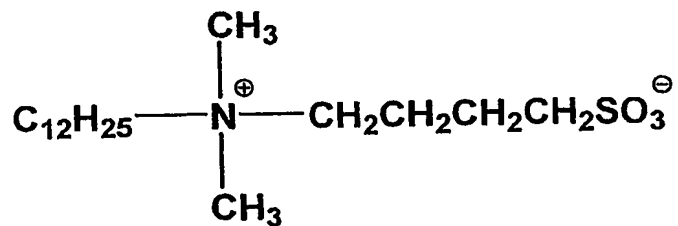
X-5



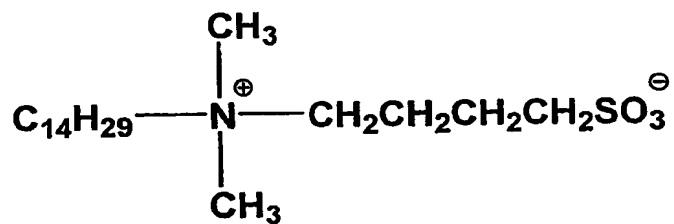
【0016】

【化3】

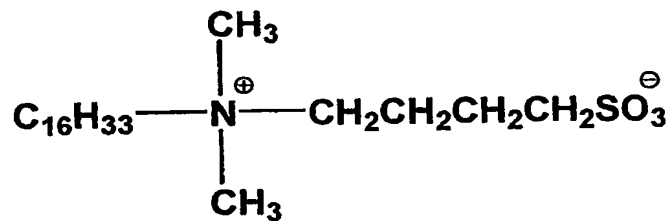
X-6



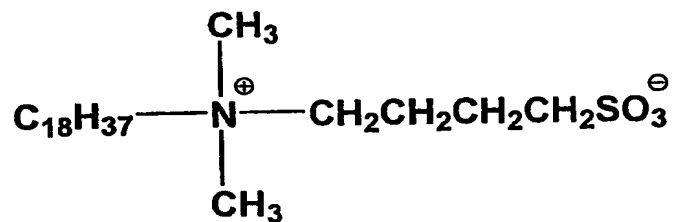
X-7



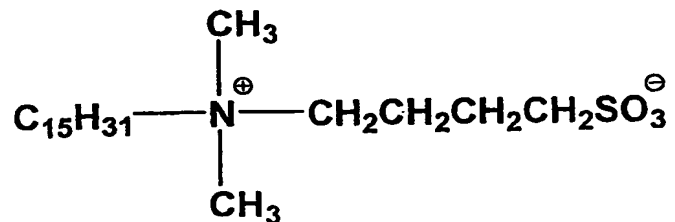
X-8



X-9



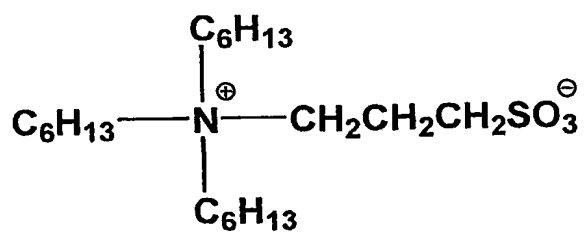
X-10



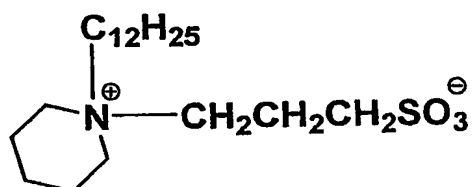
【0017】

【化4】

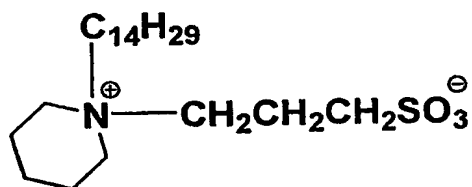
X-11



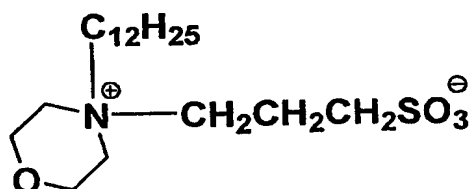
X-12



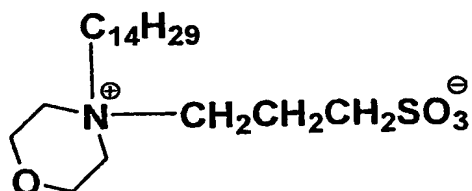
X-13



X-14



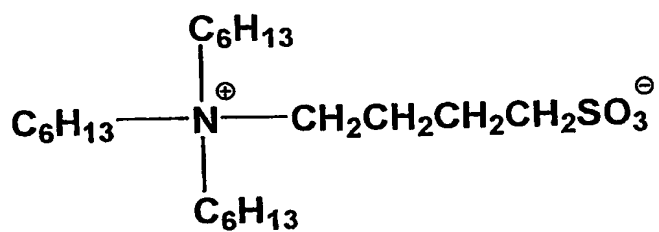
X-15



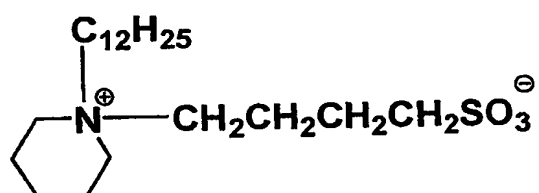
【0018】

【化5】

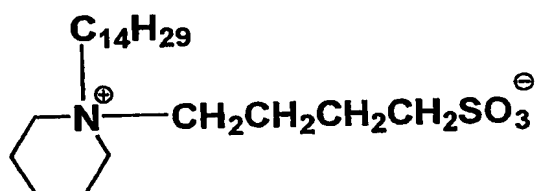
X-16



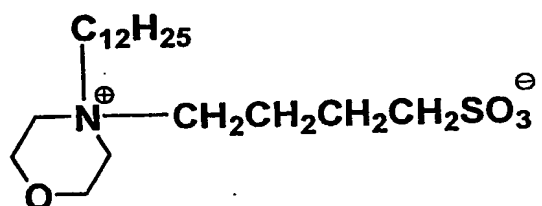
X-17



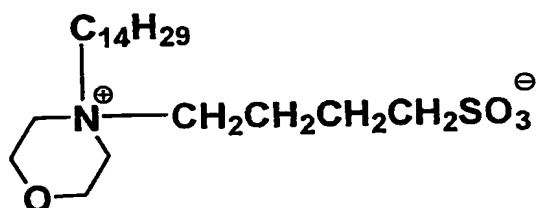
X-18



X-19



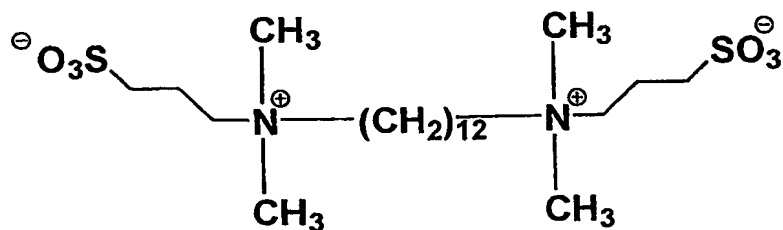
X-20



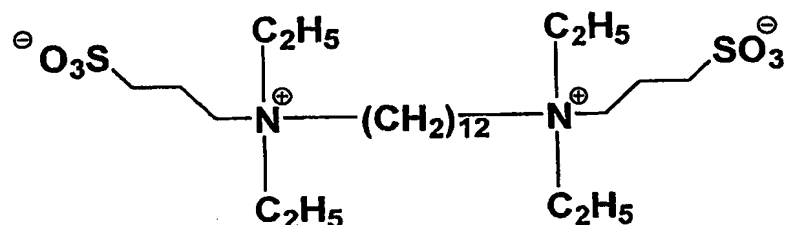
【0019】

【化6】

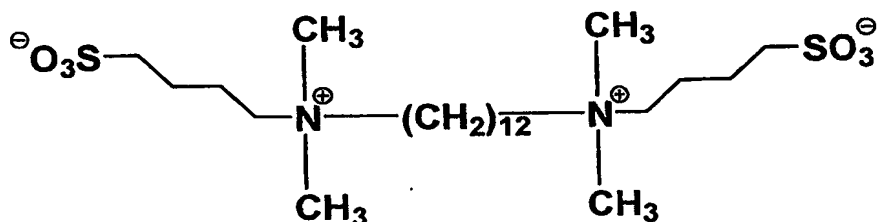
X-21



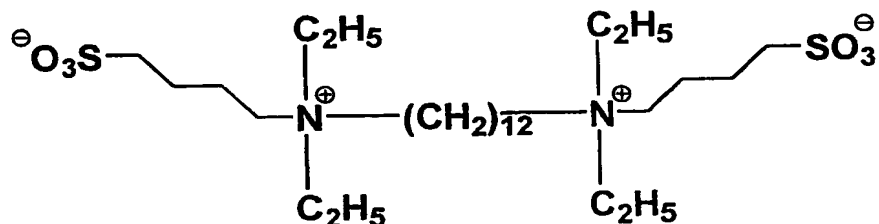
X-22



X-23



X-24



【0020】

本発明の一般式 (A) の化合物はインクジェット記録シート (記録材料) 上に 0.0001~10 g/m<sup>2</sup>、好ましくは 0.001~5 g/m<sup>2</sup>、特に好ましくは 0.01~2 g/m<sup>2</sup> 含有される。添加層としては、インクジェット記録シートを塗布する際に2層の塗布液を使用する場合いずれの層にも添加可能であるが、塗布性の観点から、最上層に添加するのが好ましい。

【0021】

本発明の一般式 (A) の化合物をインク受容層に含有させる際には、水溶性有機溶媒、例えばアルコール化合物 (メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエ

チレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタンなど）、エーテル化合物（テトラヒドロフラン、ジオキサンなど）、アミド化合物（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなど）、ケトン化合物（アセトンなど）等を混合して水への親和性を高めた状態で添加してもよい。

#### 【0022】

本発明の一般式（A）の化合物が十分な水溶性を持たない場合は、疎水性の有機溶媒、例えばエステル化合物（酸酸エチル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ブチル、ステアリン酸メチル、トリクレジルフォスフェートなど）、エーテル化合物（アニソール、ヒドロキシエトキシベンゼン、ヒドロキノンジブチルエーテルなど）、炭化水素化合物（トルエン、キシレン、ジイソプロピルナフタレンなど）、アミド化合物（N-ブチルベンゼンスルホンアミド、ステアリン酸アミドなど）、アルコール化合物（2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなど）、ケトン化合物（ヒドロキシアセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサンなど）、又は上述の水溶性有機溶媒等を混合して添加してもよい。添加するときの形態は、油滴、ラテックス、固体分散、ポリマー分散などでもよい。

#### 【0023】

本発明のインクジェット記録方法に用いられる記録材料について説明する。

本発明の記録材料は支持体上に少なくとも1層のインク受容層を有し、好ましくはさらに水溶性樹脂を有し、より好ましくはさらに微粒子を有し、さらに好ましくは、さらに媒染剤を有する。上記の水溶性樹脂を有する場合にはさらに水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有するのがより好ましい。本発明においては、一般式（A）の化合物を含有させる場合、記録材料の受像層に含有させることが好ましい。

#### （支持体）

本発明の支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。インク受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。

#### 【0024】

上記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。

上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い易い点で、50～200 μmが好ましい。

#### 【0025】

高光沢性の不透明支持体としては、インク受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記支持体が挙げられる。

#### 【0026】

例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理が施されていてもよい。）高光沢性のフィルム；或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体等が

挙げられる。

白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET）も好適であり、更に銀塩写真用印画紙に用いられるレジンコート紙も好適である。

#### 【0027】

上記不透明支持体の厚みについても特に制限はないが、取り扱い性の点で、50～300  $\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0028】

また、上記支持体の表面には、濡れ特性及び接着性を改善するために、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

#### 【0029】

次に、前記レジンコート紙に用いられる原紙について詳述する。

上記原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、あるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。

但し、LBSP及び／又はLDPの比率としては、10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

#### 【0030】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理をおこなって白色度を向上させたパルプも有用である。

#### 【0031】

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

#### 【0032】

抄紙に使用するパルプの濾水度としては、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。尚、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

#### 【0033】

原紙の坪量としては、30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さとしては、40～250  $\mu\text{m}$ が好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2  $\text{g}/\text{m}^2$ （JIS P-8118）が一般的である。

更に、原紙剛度としては、JIS P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

#### 【0034】

原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

原紙のpHは、JIS P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

#### 【0035】

原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

#### 【0036】

特に、インク受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広くおこなわれ

ているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタン、蛍光増白剤、群青をポリエチレン中に添加し、不透明度、白色度および色相を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としては、ポリエチレンに対して、概ね3~20質量%が好ましく、4~13質量%がより好ましい。ポリエチレン層の厚みは特に限定はないが、表裏面層とも10~50 $\mu\text{m}$ が好適である。さらにポリエチレン層上にインク受容層との密着性を付与するために下塗り層を設けることもできる。該下塗り層としては、水性ポリエステル、ゼラチン、PVAが好ましい。また、該下塗り層の厚みとしては、0.01~5 $\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0037】

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理をおこなって通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したものも使用できる。

#### 【0038】

支持体にはバックコート層を設けることもでき、このバックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料や水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

#### 【0039】

バックコート層に用いられる水性バインダーとしては、例えば、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

#### 【0040】

(水溶性樹脂)

本発明の記録材料では、そのインク受容層が、水溶性樹脂を含有するのが好ましい。

#### 【0041】

上記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシ基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂〔ポリビニルアルコール(PVA)、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール等〕、セルロース系樹脂〔メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等〕、キチン類、キトサン類、デンプン、エーテル結合を有する樹脂〔ポリエチレンオキサイド(PEO)、ポリプロピレンオキサイド(PPPO)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルエーテル(PVE)等〕、カルバモイル基を有する樹脂〔ポリアクリルアミド(PAAM)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリアクリル酸ヒドライド等〕等が挙げられる。

また、解離性基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等も挙げることができる。

#### 【0042】



以上の中でも、特にポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。該ポリビニルアルコールの例としては、特公平4-52786号、特公平5-67432号、特公平7-29479号、特許第2537827号、特公平7-57553号、特許第2502998号、特許第3053231号、特開昭63-176173号、特許第2604367号、特開平7-276787号、特開平9-207425号、特開平11-58941号、特開2000-135858号、特開2001-205924号、特開2001-287444号、特開昭62-278080号、特開平9-39373号、特許第2750433号、特開2000-158801号、特開2001-213045号、特開2001-328345号、特開平8-324105号、特開平11-348417号等に記載されたものなどがあげられる。

また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂の例としては、特開平11-165461号公報の段落番号(0011)～(0014)に記載の化合物などもあげられる。

これら水溶性樹脂はそれぞれ単独で用いても良く、2種以上を併用して用いてもよい。

#### 【0043】

本発明の水溶性樹脂の含有量としては、インク受容層の全固形分質量に対して、9～40質量%が好ましく、12～33質量%がより好ましい。

#### 【0044】

(微粒子)

本発明の記録材料では、そのインク受容層が、水溶性樹脂及び微粒子を含有するのが更に好ましい。

インク受容層が微粒子を含有することにより多孔質構造が得られ、これによりインクの吸収性能が向上する。特に、該微粒子のインク受容層における固形分含有量が50質量%以上、より好ましくは60質量%を超えていると、更に良好な多孔質構造を形成することが可能となり、十分なインク吸収性を備えた記録材料が得られるので好ましい。ここで、微粒子のインク受容層における固形分含有量とは、インク受容層を構成する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量である。

本発明の上記微粒子としては、有機微粒子及び無機微粒子を使用できるが、インク吸収性及び画像安定性の点から、無機微粒子を含有するのが好ましい。

#### 【0045】

上記有機微粒子としては例えば、乳化重合、マイクロエマルジョン系重合、ソープフリー重合、シード重合、分散重合、懸濁重合などにより得られるポリマー微粒子が好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアミド、シリコン樹脂、フェノール樹脂、天然高分子等の粉末、ラテックス又はエマルジョン状のポリマー微粒子等が挙げられる。

#### 【0046】

上記無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、擬ペーマイト、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、アルミナ、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム等の白色無機顔料粒子が挙げられる。これらの中でも良好な多孔質構造を形成する観点より、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子又は擬ペーマイトが好ましい。微粒子は1次粒子のまま用いても、又は2次粒子を形成した状態で使用してもよい。これら微粒子の平均一次粒径は2 $\mu$ m以下が好ましく、200nm以下がより好ましい。

更に、平均一次粒径が20nm以下のシリカ微粒子、平均一次粒径が30nm以下のコロイダルシリカ、平均一次粒径が20nm以下のアルミナ微粒子、又は平均細孔半径が2～15nmの擬ペーマイトがより好ましく、特にシリカ微粒子、アルミナ微粒子、擬ペーマイトが好ましい。

#### 【0047】

シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法粒子と乾式法（気相法）粒子とに大別される。上記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）によって無水シリカを得る方法が主流であり、「気相法シリカ」とは該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を意味する。本発明に用いるシリカ微粒子としては、特に気相法シリカ微粒子が好ましい。

#### 【0048】

上記気相法シリカは、含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $5 \sim 8$  個/ $\text{nm}^2$  で多く、シリカ微粒子が密に凝集（アグリゲート）し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $2 \sim 3$  個/ $\text{nm}^2$  であり少ないことから疎な軟凝集（フロキュレート）となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

#### 【0049】

上記気相法シリカは、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率が高く、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の用記録材料に適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

#### 【0050】

上記気相法シリカの平均一次粒子径としては $30 \text{ nm}$ 以下が好ましく、 $20 \text{ nm}$ 以下が更に好ましく、 $10 \text{ nm}$ 以下が特に好ましく、 $3 \sim 10 \text{ nm}$ が最も好ましい。上記気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次粒子径が $30 \text{ nm}$ 以下の場合に空隙率の大きい構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

#### 【0051】

また、シリカ微粒子は、前述の他の微粒子と併用してもよい。該他の微粒子と上記気相法シリカとを併用する場合、全微粒子中の気相法シリカの含有量は、 $30$  質量%以上が好ましく、 $50$  質量%以上が更に好ましい。

#### 【0052】

本発明の無機微粒子としては、アルミナ微粒子、アルミナ水和物、これらの混合物又は複合物も好ましい。この内、アルミナ水和物は、インクを良く吸収し定着することなどから好ましく、特に、擬ペーマイト（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）が好ましい。アルミナ水和物は、種々の形態のものをを用いることができるが、容易に平滑な層が得られることからゾル状のペーマイトを原料として用いることが好ましい。

#### 【0053】

擬ペーマイトの細孔構造については、その平均細孔半径は $1 \sim 30 \text{ nm}$ が好ましく、 $2 \sim 15 \text{ nm}$ がより好ましい。また、その細孔容積は $0.3 \sim 2.0 \text{ cc/g}$ が好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ がより好ましい。ここで、上記細孔半径及び細孔容積の測定は、窒素吸脱着法により測定されるもので、例えば、ガス吸脱着アナライザー（例えば、コールター社製の商品名「オムニソープ369」）により測定できる。

また、アルミナ微粒子の中では気相法アルミナ微粒子が比表面積が大きく好ましい。該気相法アルミナの平均一次粒子径としては $30 \text{ nm}$ 以下が好ましく、 $20 \text{ nm}$ 以下が更に好ましい。

#### 【0054】

上述の微粒子を記録材料に用いる場合は、例えば、特開平 $10-81064$ 号、同 $10-119423$ 号、同 $10-157277$ 号、同 $10-217601$ 号、同 $11-348$

409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号等公報に開示された態様でも、好ましく用いることができる。

#### 【0055】

本発明のインク受容層を主として構成する、前述の水溶性樹脂と上記微粒子とは、それぞれ単一素材であってもよいし、複数の素材の混合系を使用してもよい。尚、透明性を保持する観点からは、微粒子特にシリカ微粒子に組み合わされる水溶性樹脂の種類が重要となる。前記気相法シリカを用いる場合には、該水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、その中でも、鹸化度70～100%のポリビニルアルコール系樹脂がより好ましく、鹸化度80～99.5%のポリビニルアルコール系樹脂が特に好ましい。

#### 【0056】

前記ポリビニルアルコール系樹脂は、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基と前記シリカ微粒子の表面シラノール基とが水素結合を形成するため、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖単位とした三次元網目構造を形成し易くなる。この三次元網目構造の形成によって、空隙率が高く十分な強度のある多孔質構造のインク受容層を形成され则认为られる。

インクジェット記録において、上述のようにして得られた多孔質のインク受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク滲みの発生しない真円性の良好なドットを形成することができる。

#### 【0057】

また、ポリビニルアルコール系樹脂は、前記その他の水溶性樹脂を併用してもよい。該他の水溶性樹脂と上記ポリビニルアルコール系樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上が更に好ましい。

#### 【0058】

<微粒子と水溶性樹脂との含有比>

微粒子(x)と水溶性樹脂(y)との質量含有比〔PB比(x/y)〕は、インク受容層の膜構造及び膜強度にも大きな影響を与える。即ち、質量含有比〔PB比〕が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積(単位質量当り)が大きくなるが、密度や強度は低下する傾向にある。

#### 【0059】

本発明のインク受容層は、上記質量含有比〔PB比(x/y)〕としては、該PB比が大き過ぎることに起因する、膜強度の低下や乾燥時のひび割れを防止し、且つ該PB比が小さ過ぎることによって、該空隙が樹脂によって塞がれ易くなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、1.5:1～10:1が好ましい。

#### 【0060】

インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、インクジェット用記録材料に応力が加わることがあるので、インク受容層は十分な膜強度を有していることが必要である。またシート状に裁断加工する場合、インク受容層の割れや剥がれ等を防止する上でも、インク受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。これらの場合を考慮すると、前記質量比(x/y)としては5:1以下がより好ましく、一方インクジェットプリンターで、高速インク吸収性を確保する観点からは、2:1以上であることがより好ましい。

#### 【0061】

例えば、平均一次粒子径が20nm以下の気相法シリカ微粒子と水溶性樹脂とを、質量比(x/y) 2:1～5:1で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該

塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖とする三次元網目構造が形成され、その平均細孔径が30nm以下、空隙率が50～80%、細孔比容積が0.5ml/g以上、比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

#### 【0062】

(架橋剤)

本発明の記録材料のインク受容層は、微粒子および水溶性樹脂を含む塗布層が、更に該水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含み、該架橋剤と水溶性樹脂との架橋反応によって硬化された多孔質層である態様が好ましい。

#### 【0063】

上記の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコールの架橋には、ホウ素化合物が好ましい。該ホウ素化合物としては、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩（例えば、オルト硼酸塩、 $\text{InBO}_3$ 、 $\text{ScBO}_3$ 、 $\text{YBO}_3$ 、 $\text{LaBO}_3$ 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタ硼酸塩（例えば、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{NaBO}_2$ 、 $\text{KBO}_2$ ）、四硼酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CsB}_5\text{O}_5$ ）等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、特に硼酸が好ましい。

#### 【0064】

上記水溶性樹脂の架橋剤として、ホウ素化合物以外の下記化合物を使用することもできる。

例えば、ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシー-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、N,N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；メラミン樹脂（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）；エポキシ樹脂；

#### 【0065】

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシルエーテル等のエポキシ系化合物；1,6-ヘキサメチレン-N,N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2,3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；乳酸チタン、硫酸アルミ、クロム明ばん、カリ明ばん、酢酸ジルコニル、酢酸クロム等の金属含有化合物、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物、オキサゾリン基を2個以上含有する低分子又はポリマー等である。

上記の架橋剤は、一種単独でも、2種以上を組合わせて用いてもよい。

#### 【0066】

上記架橋剤の付与は、ホウ素化合物を例にすると下記のように行われることが好ましい。すなわち、インク受容層が、微粒子、ポリビニルアルコールを含有する水溶性樹脂、およびホウ素化合物を含有する塗布液（以下、第1の塗布液ということがある）を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、（1）前記塗布液を塗布すると同時、（2）前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前（塗膜）のいずれかのときに、pH8以上の塩基性溶液（以下、第2の塗布液ということがある）を前記塗布層または塗膜に付与することにより行われる。

架橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して、1～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましい。

#### 【0067】

(媒染剤)

本発明においては、形成画像の耐水性及び耐経時ニジミの向上を図るために、インク受容層に媒染剤を含有させることが好ましい。

上記媒染剤としては有機媒染剤としてカチオン性のポリマー（カチオン性媒染剤）、又は無機媒染剤が好ましく、該媒染剤をインク受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用し色材を安定化し、耐水性や耐経時ニジミを向上させることができる。有機媒染剤および無機媒染剤はそれぞれ単独種で使用するも良いし、有機媒染剤および無機媒染剤を併用してもよい。

#### 【0068】

媒染剤は微粒子と水溶性樹脂を含む塗布液（第1の塗布液）に添加する方法、又は微粒子との間で凝集を生ずる懸念がある場合は、第2の塗布液に含有させ塗布する方法を利用できる。

#### 【0069】

上記カチオン性媒染剤としては、カチオン性基として、第1級～第3級アミノ基、又は第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。

上記ポリマー媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基およびその塩、又は第4級アンモニウム塩基を有する単量体（媒染モノマー）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染モノマー」という。）との共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

#### 【0070】

上記単量体（媒染モノマー）としては、例えば、トリメチルー p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルー m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルー p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルー m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー N-エチルー N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチルー N-メチルー N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー N-n-プロピル N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー N-n-オクチル N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー N-ベンジル N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチルー N-ベンジル N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー N-(4-メチル)ベンジル N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー N-フェニル N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド；

#### 【0071】

トリメチルー p-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチルー m-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチルー p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチルー m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチルー p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチルー m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N-トリエチルー N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチルー N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチルー N-メチルー N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチルー N-メチルー N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート；

#### 【0072】

N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N

ージエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルプロマイド、エチルプロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

#### 【0073】

具体的には、例えば、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチル-2- (メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2- (メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2- (アクリロイルオキシ) エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2- (アクリロイルオキシ) エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3- (メタクリロイルオキシ) プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3- (メタクリロイルオキシ) プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2- (メタクリロイルアミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2- (メタクリロイルアミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2- (アクリロイルアミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2- (アクリロイルアミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3- (メタクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3- (メタクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3- (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3- (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド;

#### 【0074】

N, N-ジメチル-N-エチル-2- (メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-2- (メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-3- (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2- (メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムプロマイド、トリメチル-3- (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムプロマイド、トリメチル-2- (メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3- (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。

その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール等も挙げられる。

#### 【0075】

また、アリルアミン、ジアリルアミンやその誘導体、塩なども利用できる。このような化合物の例としてはアリルアミン、アリルアミン塩酸塩、アリルアミン酢酸塩、アリルアミン硫酸塩、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン酢酸塩、ジアリルアミン硫酸塩、ジアリルメチルアミンおよびこの塩 (該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルエチルアミンおよびこの塩 (該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルジメチルアンモニウム塩 (該塩の対アニオンとしてはクロライド、酢酸イオン硫酸イオンなど) が挙げられる。尚、これらのアリルアミンおよびジアリルアミン誘導体はアミンの形態では重合性が劣るので塩の形で重合し、必要に応じて脱塩することが一般的である。

また、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミドなどの単位を用い、重合後に加水分解によってビニルアミン単位とすること、及びこれを塩にしたものも利用できる。

#### 【0076】

前記非媒染モノマーとは、第1級～第3級アミノ基およびその塩、又は第4級アンモニウム塩基等の塩基性あるいはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、あるいは相互作用が実質的に小さいモノマーをいう。

上記非媒染モノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸アルキルエステル; (メタ

) アクリル酸シクロヘキシル等の (メタ) アクリル酸シクロアルキルエステル; (メタ) アクリル酸フェニル等の (メタ) アクリル酸アリールエステル; (メタ) アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル; スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル類; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類; 酢酸アリル等のアリルエステル類; 塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体; (メタ) アクリロニトリル等のシアン化ビニル; エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

**【0077】**

上記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が 1~18 の (メタ) アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ステアрил等が挙げられる。中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。

上記非媒染モノマーも、一種単独で又は二種以上を組合せて使用できる。

**【0078】**

更に、前記ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル- $\beta$ -ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン及びその誘導体、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化でんぶん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体、ポリアミジン、ポリビニルアミン、ジシアンジアミド-ホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カオチン樹脂、ジシアンアミド-ジエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カオチン樹脂、エピクロルヒドリン-ジメチルアミン付加重合物、ジメチルジアリンアンモニウムクロリド- $\text{SO}_2$  共重合体、ジアリルアミン塩- $\text{SO}_2$  共重合体、第 4 級アンモニウム塩基置換アルキル基をエステル部分に有する (メタ) アクリレート含有ポリマー、第 4 級アンモニウム塩基置換アルキル基を有するスチリル型ポリマー等も好ましいものとして挙げることができる。

**【0079】**

前記ポリマー媒染剤として、具体的には、特開昭 48-28325 号、同 54-74430 号、同 54-124726 号、同 55-22766 号、同 55-142339 号、同 60-23850 号、同 60-23851 号、同 60-23852 号、同 60-23853 号、同 60-57836 号、同 60-60643 号、同 60-118834 号、同 60-122940 号、同 60-122941 号、同 60-122942 号、同 60-235134 号、特開平 1-161236 号の各公報、米国特許 2484430、同 2548564 号、同 3148061 号、同 3309690 号、同 4115124 号、同 4124386 号、同 4193800 号、同 4273853 号、同 4282305 号、同 4450224 号、特開平 1-161236 号、同 10-81064 号、同 10-119423 号、同 10-157277 号、同 10-217601 号、同 11-348409 号、特開 2001-138621 号、同 2000-43401 号、同 2000-211235 号、同 2000-309157 号、同 2001-96897 号、同 2001-138627 号、特開平 11-91242 号、同 8-2087 号、同 8-2090 号、同 8-2091 号、同 8-2093 号、同 8-174992 号、同 11-192777 号、特開 2001-301314 号、特公平 5-35162 号、同 5-35163 号、同 5-35164 号、同 5-88846 号、特開平 7-118333 号、特開 2000-344990 号、特許第 2648847 号、同 2661677 号等の各公報に記載のもの等が挙げられる。中でもポリアリルアミン及びその誘導体が特に好ましい。

**【0080】**

本発明における有機媒染剤としては、特に経時滲みの防止の観点から、重量平均分子量が10000以下のポリアリルアミン及びその誘導体が好ましい。

#### 【0081】

本発明のポリアリルアミン又はその誘導体としては、公知の各種アリルアミン重合体及びその誘導体を使用できる。このような誘導体としては、ポリアリルアミンと酸との塩（酸としては塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、桂皮酸、（メタ）アクリル酸などの有機酸、あるいはこれらの組み合わせや、アリルアミンの一部分のみを塩にしたもの）、ポリアリルアミンの高分子反応による誘導体、ポリアリルアミンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体（該モノマーの具体例としては（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン類、（メタ）アクリルアミド類、アクリロニトリル、ビニルエステル類等）が挙げられる。

#### 【0082】

ポリアリルアミンおよびその誘導体の具体例としては、特公昭62-31722号、特公平2-14364号、特公昭63-43402号、同63-43403号、同63-45721号、同63-29881号、特公平1-26362号、同2-56365号、同2-57084号、同4-41686号、同6-2780号、同6-45649号、同6-15592号、同4-68622号、特許第3199227号、同3008369号、特開平10-330427号、同11-21321号、特開2000-281728号、同2001-106736号、特開昭62-256801号、特開平7-173286号、同7-213897号、同9-235318号、同9-302026号、同11-21321号、WO99/21901号、WO99/19372号、特開平5-140213号、特表平11-506488号等の各公報に記載の化合物があげられる。

#### 【0083】

本発明の媒染剤としては無機媒染剤を用いることも可能で、多価の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物が挙げられる。

無機媒染剤の具体例としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステン、ビスマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。

#### 【0084】

具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（II）二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、塩基性ポリ水酸化アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸イン



ジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

#### 【0085】

本発明の無機媒染剤としては、アルミニウム含有化合物、チタン含有化合物、ジルコニウム含有化合物、元素周期律表第IIIB族シリーズの金属化合物（塩または錯体）が好ましい。

本発明でインク受容層に含まれる上記媒染剤量は、 $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$  が好ましく、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 3 \text{ g/m}^2$  がより好ましい。

#### 【0086】

（その他の成分）

本発明の記録材料は、必要に応じて、更に各種の公知の添加剤、例えば酸、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、滲み防止剤、防腐剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、マット剤、カール防止剤、耐水化剤等を含有することができる。

#### 【0087】

本発明において、インク受容層は酸を含有していてもよい。酸を添加することで、インク受容層の表面pHを3～8、好ましくは5～7.5に調整する。これにより白地部の耐黄変性が向上するので好ましい。表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会（J. TAPPI）の定めた表面PHの測定の内A法（塗布法）により測定を行う。例えば、前記A法に相当する（株）共立理化学研究所製の紙面用PH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

#### 【0088】

具体的な酸の例としては、ギ酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、イソフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、メタンスルホン酸、イタコン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、バルビツール酸、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、4-ヒドロキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ナフタレンジスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、スルファニル酸、スルファミン酸、 $\alpha$ -レゾルシン酸、 $\beta$ -レゾルシン酸、 $\gamma$ -レゾルシン酸、没食子酸、フロログリシン、スルホサリチル酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸、ビスフェノール酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、ほう酸、ボロン酸等が挙げられる。これらの酸の添加量は、インク受容層の表面PHが3～8になるように決めればよい。

上記の酸は金属塩（例えばナトリウム、カリウム、カルシウム、セシウム、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウム、マグネシウム、ストロンチウム、セリウムなどの塩）、又はアミン塩（例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ポリアリルアミンなど）の形態で使用してもよい。

#### 【0089】

本発明においては、インク受容層が紫外線吸収剤、酸化防止剤、滲み防止剤などの保存性向上剤を含有することが好ましい。

これら紫外線吸収剤、酸化防止剤、滲み防止剤としては、アルキル化フェノール化合物（ヒンダードフェノール化合物を含む）、アルキルチオメチルフェノール化合物、ヒドロキノン化合物、アルキル化ヒドロキノン化合物、トコフェロール化合物、チオジフェニルエーテル化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、O-、N-及びS-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ホスホネート化合物、アシルアミノフェノール化合物、エステル化合物、アミド化合物、アス

コルビン酸、アミン系抗酸化剤、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール化合物、2-ヒドロキシベンゾフェノン化合物、アクリレート、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物(TEMPO化合物を含む)、2-(2-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5, -トリアジン化合物、金属不活性化剤、ホスフィット化合物、ホスホナイト化合物、ヒドロキシアミン化合物、ニトロン化合物、過酸化スカーベンジャー、ポリアミド安定剤、ポリエーテル化合物、塩基性補助安定剤、核剤、ベンゾフラノン化合物、インドリノン化合物、ホスフィン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、糖化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が挙げられる。

#### 【0090】

これらの中でも、アルキル化フェノール化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、ヒドラジド化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が好ましい。

#### 【0091】

具体的な化合物例は、特願2002-13005号、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特開平11-170686号、特公平4-34512号、EP1138509号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2001-94829号、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許第2, 719, 086号、同3, 707, 375号、同3, 754, 919号、同4, 220, 711号、

#### 【0092】

特公昭45-4699号、同54-5324号、ヨーロッパ公開特許第223739号、同309401号、同309402号、同310551号、同第310552号、同第459416号、ドイツ公開特許第3435443号、特開昭54-48535号、同60-107384号、同60-107383号、同60-125470号、同60-125471号、同60-125472号、同60-287485号、同60-287486号、同60-287487号、同60-287488号、同61-160287号、同61-185483号、同61-211079号、同62-146678号、同62-146680号、同62-146679号、同62-282885号、同62-262047号、同63-051174号、同63-89877号、同63-88380号、同66-88381号、同63-113536号、

#### 【0093】

同63-163351号、同63-203372号、同63-224989号、同63-251282号、同63-267594号、同63-182484号、特開平1-239282号、特開平2-262654号、同2-71262号、同3-121449号、同4-291685号、同4-291684号、同5-61166号、同5-119449号、同5-188687号、同5-188686号、同5-110490号、同5-1108437号、同5-170361号、特公昭48-43295号、同48-33212号、米国特許第4814262号、同第4980275号等の各公報に記載のものがあげられる。

#### 【0094】

前記その他の成分は、1種単独でも2種以上を併用してもよい。この前記その他の成分は、水溶性化、分散化、ポリマー分散、エマルジョン化、油滴化して添加してもよく、マ

イクロカプセル中に内包することもできる。本発明の記録材料では、上記その他の成分の添加量としては、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

#### 【0095】

また、無機微粒子の分散性を改善する目的で、無機表面をシランカップリング剤で処理してもよい。該シランカップリング剤としては、カップリング処理を行なう部位の他に、有機官能性基（例えば、ビニル基、アミノ基（1級～3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基）、エポキシ基、メルカプト基、クロロ基、アルキル基、フェニル基、エステル基等）を有するものが好ましい。

#### 【0096】

本発明において、インク受容層用塗布液は界面活性剤を含有しているのが好ましい。該界面活性剤としてはカチオン系、アニオン系、ノニオン系、フッ素系、シリコン系界面活性剤のいずれも使用可能である。

上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルおよびポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等）、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類（例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等）、グリセリン脂肪酸エステル類（例えば、グリセロールモノオレート等）、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類（モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノオレイン酸ポリオキシエチレングリセリン等）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート等）、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アセチレングリコール類（例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、及び該ジオールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物等）等が挙げられ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類が好ましい。該ノニオン系界面活性剤は、第1の塗布液および第2の塗布液において使用することができる。また、上記ノニオン系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0097】

前記アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩（例えばステアリン酸ソーダ、オレイン酸カリ）、アルキル硫酸エステル塩（例えばラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン）、スルホン酸塩（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、アルキルスルホコハク酸塩（例えばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム）、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等が挙げられる。

前記カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩などがあげられる。

#### 【0098】

前記フッ素系界面活性剤としては、電解フッ素化、テロメリゼーション、オリゴメリゼーションなどの方法を用いてパーフルオロアルキル基を持つ中間体をへて誘導される化合物があげられる。

例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルトリアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどがあげられる。

#### 【0099】

前記シリコン系界面活性剤としては、有機基で変性したシリコンオイルが好ましく、シ

ロキサン構造の側鎖を有機基で変性した構造、両末端を変性した構造、片末端を変性した構造をとり得る。有機基変性としてアミノ変性、ポリエーテル変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、アルキル変性、アラルキル変性、フェノール変性、フッ素変性等が挙げられる。

#### 【0100】

本発明で界面活性剤の含有量としては、インク受容層用塗布液に対して0.001～2.0%が好ましく、0.01～1.0%がより好ましい。また、インク受容層用塗布液として2液以上を用いて塗布を行なう場合には、それぞれの塗布液に界面活性剤を添加するのが好ましい。

#### 【0101】

本発明において、インク受容層はカール防止用に高沸点有機溶剤を含有するのが好ましい。上記高沸点有機溶剤は常圧で沸点が150℃以上の有機化合物で、水溶性又は疎水性の化合物である。これらは、室温で液体でも固体でもよく、低分子でも高分子でもよい。

具体的には、芳香族カルボン酸エステル類（例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジフェニル、安息香酸フェニルなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（例えばアジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、ステアリン酸メチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリエチルなど）、リン酸エステル類（例えばリン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなど）、エポキシ類（例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸メチルなど）、アルコール類（例えば、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1,2,3-ブタントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,4-ペンタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコールなど）、植物油（例えば大豆油、ヒマワリ油など）高級脂肪族カルボン酸（例えばリノール酸、オレイン酸など）等が挙げられる。

#### 【0102】

（記録材料の作製）

本発明の記録材料のインク受容層は、例えば、支持体表面に少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含む第一の塗布液（以後、「塗布液（A）」と言うこともある）を塗布し、（1）該塗布と同時に、（2）該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前のいずれかに少なくとも媒染剤を含むpHが8以上の第二の塗布液（以後、「塗布液（B）」と言うこともある）を付与した後、該第二の塗布液を付与した塗布層を架橋硬化させる方法（Wet-on-Wet法）により形成されるのが好ましい。ここで、本発明のキレート剤化合物は上記の塗布液（A）または塗布液（B）の少なくとも一方に含有させるのが好ましい。また、上記水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤も上記塗布液（A）または塗布液（B）の少なくとも一方に含有させるのが好ましい。

この様にして架橋硬化させたインク受容層を設けることは、インク吸収性や膜のヒビ割れ防止などの観点から好ましい。

#### 【0103】

上記の様にすると、媒染剤がインク受容層の表面近くに多く存在するので、インクジェットの色材（着色剤）が十分に媒染され、印字後の文字や画像の耐水性が向上するので好ましい。媒染剤の一部は上記塗布液（A）に含有させてもよく、その場合は、塗布液（A）と塗布液（B）の媒染剤は同じものでも異なってもよい。

#### 【0104】

本発明において、少なくとも微粒子（例えば、気相法シリカ）と水溶性樹脂（例えば、ポリビニルアルコール）とを含有するインク受容層用塗布液（塗布液（A））は、例えば、以下のようにして調製することができる。即ち、

気相法シリカ微粒子と分散剤を水中に添加して（例えば、水中のシリカ微粒子は10～20質量%）、高速回転湿式コロイドミル（例えば、エム・テクニク（株）製の「クレ

アミックス」)を用いて、例えば10000rpm(好ましくは5000~20000rpm)の高速回転の条件で例えば20分間(好ましくは10~30分間)かけて分散させた後、架橋剤(ホウ素化合物)、ポリビニルアルコール(PVA)水溶液(例えば、上記気相法シリカの1/3程度の質量のPVAとなるように)を加え、更に本発明におけるキレート剤化合物をインク受容層塗布液に含ませる場合には該化合物を加えて、上記と同じ回転条件で分散を行なうことにより調製することができる。得られた塗布液は均一なゾル状態であり、これを用いて下記塗布方法で支持体上に塗布し乾燥させることにより、三次元網目構造を有する多孔質性のインク受容層を形成することができる。

#### 【0105】

また、上記気相法シリカと分散剤とからなる水分散物の調製は、気相法シリカ水分散液をあらかじめ調製し、該水分散液を分散剤水溶液に添加してもよいし、分散剤水溶液を気相法シリカ水分散液に添加してもよいし、同時に混合してもよい。また、気相法シリカ水分散液ではなく、粉体の気相法シリカを用いて上記のように分散剤水溶液に添加してもよい。

上記の気相法シリカと分散剤とを混合した後、該混合液を分散機を用いて細粒化することで、平均粒子径50~300nmの水分散液を得ることができる。

該水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機(ボールミル、サンドミルなど)、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的におこなうという点から、攪拌型分散機、コロイドミル分散機または高圧分散機が好ましい。

#### 【0106】

また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

#### 【0107】

また、上記分散剤としてはカオチン性のポリマーを用いることができる。カオチン性のポリマーとしては、前述の媒染剤の例などが挙げられる。また、分散剤としてシランカップリング剤を用いることも好ましい。

上記分散剤の微粒子に対する添加量は、0.1%~30%が好ましく、1%~10%が更に好ましい。

#### 【0108】

該インク受容層用塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法によって行うことができる。

#### 【0109】

インク受容層用塗布液(塗布液(A))の塗布と同時に又は塗布した後に、該塗布層に塗布液(B)が付与されるが、該塗布液(B)は、塗布後の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与してもよい。即ち、インク受容層用塗布液(塗布液(A))の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示す間に媒染剤を導入することで好適に製造される。

#### 【0110】

ここで、前記「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、インク受容層用塗布液の塗布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤(分散媒体)の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥速度」の現象を示す。この「恒率乾燥速度」を示す時間については、例えば、化学工学便覧(頁707~712、丸善(株)発行、昭和55年10月25日)に記載されている。

#### 【0111】

上記の通り、第一の塗布液の塗布後、該塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、この乾燥は一般に50～180℃で0.5～10分間（好ましくは、0.5～5分間）行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが、通常は上記範囲が適当である。

#### 【0112】

上記第一の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与する方法としては、[1]塗布液（B）を塗布層上に更に塗布する方法、[2]スプレー等の方法により噴霧する方法、[3]塗布液（B）中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

#### 【0113】

前記方法[1]において、塗布液（B）を塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター、バーコーター等のように、既に形成されている第一塗布層にコーターが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

#### 【0114】

該媒染剤溶液（塗布液（B））の付与後は、一般に40～180℃で0.5～30分間加熱され、乾燥および硬化がおこなわれる。中でも、40～150℃で1～20分間加熱することが好ましい。

#### 【0115】

また、上記媒染剤溶液（塗布液（B））を、インク受容層塗布液（塗布液（A））を塗布すると同時に付与する場合、インク受容層塗布液（塗布液（A））および媒染剤溶液（塗布液（B））を、該インク受容層塗布液（塗布液（A））が支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布（重層塗布）し、その後乾燥硬化させることによりインク受容層を形成することができる。

#### 【0116】

上記同時塗布（重層塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行なうことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を40～150℃で0.5～10分間加熱することにより行なわれ、好ましくは、40～100℃で0.5～5分間加熱することにより行なわれる。

#### 【0117】

上記同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコーターによりおこなった場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出口附近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコーターの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布する際は、インク受容層塗布液（塗布液（A））および媒染剤溶液（塗布液（B））の塗布と共に、バリアー層液（中間層液）を上記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

#### 【0118】

上記バリアー層液は、特に制限なく選択できる。例えば、水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、セルロース系樹脂（たとえば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等）、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

#### 【0119】

支持体上にインク受容層を形成した後、該インク受容層は、例えば、スーパーカレンダ

、グロスカレンダ等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性および塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が少ない条件を設定しておこなう必要がある。

#### 【0120】

カレンダー処理をおこなう場合のロール温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。

また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400 kg/cmが好ましく、100～200 kg/cmがより好ましい。

#### 【0121】

上記インク受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8 nL/mm<sup>2</sup>で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15 μm以上の膜が必要となる。

この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、インク受容層の層厚としては、10～50 μmが好ましい。

#### 【0122】

また、インク受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030 μmが好ましく、0.01～0.025 μmがより好ましい。

上記空隙率および細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（（株）島津製作所製の商品名「ボアサイザー9320-PC2」）を用いて測定することができる。

#### 【0123】

また、インク受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、インク受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。

上記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

#### 【0124】

本発明の記録材料の構成層（例えば、インク受容層あるいはバック層など）には、ポリマー微粒子分散物（ポリマーラテックス）を添加してもよい。このポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止等のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。尚、ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止することができる。

#### 【0125】

また、本発明の記録材料は、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号の各公報に記載の方法でも作製可能である。

#### 【0126】

本発明で用いられるインクには、種々の染料、顔料が着色剤として用いられる。以下にその例を挙げる。

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類

を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

#### 【0127】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

#### 【0128】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、ポリアゾ染料などのブブラック染料も使用することができる。

#### 【0129】

また、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等の水溶性染料を併用することもできる。なかでも好ましいものとしては、

C.I.ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、221、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C.I.ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C.I.ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

C.I.ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291

C.I.ダイレクトブラック9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199

C.I.アシッドレッド35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128



- 、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397
- C.I.アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、103、126
- C.I.アシッドイエロー17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227
- C.I.アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127：1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326
- C.I.アシッドブラック7、24、29、48、52：1、172
- C.I.リアクティブレッド3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55
- C.I.リアクティブバイオレット1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34
- C.I.リアクティブイエロー2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42
- C.I.リアクティブブルー2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38
- C.I.リアクティブブラック4、5、8、14、21、23、26、31、32、34
- C.I.ベーシックレッド12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46
- C.I.ベーシックバイオレット1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48
- C.I.ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40
- C.I.ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71
- C.I.ベーシックブラック8、等が挙げられる。

マゼンタ染料としては特開2002-371214号公報、国際公開第03/066756号パンフレット、シアン染料としては特開2002-309118号公報、同2003-12952号公報、及び同2003-12956号公報、国際公開第03/066756号パンフレットに記載のものが、更にイエロー染料、ブラック用染料も含めて特願2003-131581等に記載のものも好ましく用いられる。

#### 【0130】

さらに、顔料を併用することもできる。

本発明のインクに用いることのできる顔料としては、市販のもの他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft, 1993年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げる事ができる。

#### 【0131】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料（たとえばC. I. Pigment Blue 60 など）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16 である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン）が最も好ましい。

#### 【0132】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184）など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184）、キナクリドン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料（好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39）、ジオキサジン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 23、同37）、ジケトピロロピロール系顔料（例えばC. I. Pigment Red 254）、ペリレン顔料（例えばC. I. Pigment Violet 29）、アントラキノン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33）、チオインジゴ系（例えばC. I. Pigment Red 38、同88）が好ましく用いられる。

#### 【0133】

黄色顔料としては、アゾ顔料（好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用したもの）、イソインドリン・イソインドリノン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139 など）、キノフタロン顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など）、フラバントロン顔料（例えばC. I. Pigment Yellow 24 など）が好ましく用いられる。

#### 【0134】

黒顔料としては、無機顔料（好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト）やアニリンブラックを好ましいものとして挙げることができる。

この他、オレンジ顔料（C. I. Pigment Orange 13, 16など）や緑顔料（C. I. Pigment Green 7など）を使用してもよい。

#### 【0135】

本発明のインクに使用できる顔料は、上述の裸の顔料であってもよいし、表面処理を施された顔料でもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど）を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- (1) 金属石鹸の性質と応用（幸書房）
- (2) 印刷インキ印刷（CMC 出版 1984）
- (3) 最新顔料応用技術（CMC 出版 1986）
- (4) 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- (5) 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記(4)の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記(5)の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特

に有効である。

#### 【0136】

本発明のインクにおいては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることができる。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本発明のインクに使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01～10 $\mu$ mの範囲であることが好ましく、0.05～1 $\mu$ mであることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986)に記載がある。

#### 【0137】

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット)方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

#### 【0138】

##### [実施例]

以下実施例を用いて、本発明を詳説するが、本発明はもちろんこの実施例によって限定されるものではない。

##### 【実施例1】

#### 【0139】

(インク受容層塗布液Aの調製)

下記組成中の[1]気相法シリカ微粒子と[2]イオン交換水と[3]「PAS-M-1」を混合し、KD-P((株)シンマルエンタープライゼス製)を用いて、回転数10000rpmで20分間かけて分散させた後、下記[4]ポリビニルアルコールと[5]ホウ酸と[6]ポリオキシエチレンラウリルエーテルと[7]イオン交換水を含む溶液を加え、更に回転数10000rpmで20分間かけて再度分散を行ない、インク受容層用塗布液Aを調製した。

シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比(PB比=[1]:[4])は、4.5:1であり、インク受容層用塗布液AのpHは、3.5で酸性を示した。

#### 【0140】

<インク受容層塗布液Aの組成>

- |                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| [1]気相法シリカ微粒子(無機微粒子)                | 10.0部 |
| (株)トクヤマ製の「レオシルQ S-30」、平均一次粒子径7nm)  |       |
| [2]イオン交換水                          | 51.7部 |
| [3]「PAS-M-1」(60%水溶液)               | 0.83部 |
| (分散剤、日東紡(株)製)                      |       |
| [4]ポリビニルアルコール(水溶性樹脂)8%水溶液          | 27.8部 |
| (株)クラレ製の「PVA124」、鹸化度98.5%、重合度2400) |       |
| [5]ホウ酸(架橋剤)                        | 0.4部  |
| [6]ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤)        | 1.2部  |

(花王(株)製「エマルゲン109P」(10%水溶液)、HLB値13.6)  
[7]イオン交換水 33.0部

【0141】

(インクジェット用記録材料の作製)

上記支持体のオモテ面にコロナ放電処理を行なった後、上記から得たインク受容層用塗布液Aを、支持体のオモテ面にエクストルージョンダイコーターを用いて200ml/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布し(塗布工程)、熱風乾燥機にて80℃(風速3~8m/秒)で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。この塗布層は、この期間は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の媒染剤溶液Bに30秒間浸漬して該塗布層上にその20g/m<sup>2</sup>を付着させ(媒染剤溶液を付与する工程)、更に80℃下で10分間乾燥させた(乾燥工程)。これにより、乾燥膜厚32μmのインク受容層が設けられた本発明のインクジェット用記録材料R-1を作製した。

【0142】

<媒染剤塗布液Bの組成>

- |                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| [1]硼酸(架橋剤)                          | 0.65部 |
| [2]ポリアリルアミン「PAA-10C」10%水溶液          | 25部   |
| (媒染剤、日東紡(株)製)                       |       |
| [3]イオン交換水                           | 59.7部 |
| [4]塩化アンモニウム(表面pH調製剤)                | 0.8部  |
| [5]ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤)         | 10部   |
| (花王(株)製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6) |       |
| [6]メガファック「F1405」10%水溶液              | 2.0部  |
| (大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)          |       |

【0143】

上記インクジェット記録シートR-1に対して、下記の通りに添加物を加えた以外は、R-1と全く同じ組成のインクジェット記録シートR-2~R-8をそれぞれ作製した。

【0144】

【表1】

(表1)

	添加物
R-1(比較例)	なし
R-2(比較例)	R-1に対して、塗布液BにPOEP-1 2.5部
R-3(比較例)	R-1に対して、塗布液BにPOEN-1 2.5部
R-4(本発明)	R-1に対して、塗布液BにX-1 2.5部
R-5(本発明)	R-1に対して、塗布液BにX-3 2.5部
R-6(本発明)	R-1に対して、塗布液BにX-9 2.5部
R-7(本発明)	R-1に対して、塗布液BにX-11 2.5部
R-8(本発明)	R-1に対して、塗布液BにX-12 2.5部

【0145】

POEP-1:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(PEO鎖平均30)

POEN-1:ポリオキシエチレンナフチルエーテル(PEO鎖平均50)

これらのインクジェット記録シートをEPSON社製インクジェットプリンターPM-980Cの給紙部に装填し、PM-980Cのインクセットを用いて、画像電子学会標準チャートを印字させた。この画像を用いて画像堅牢性の評価を行った。

さらに、CANON社製インクジェットプリンターPIXUX950iを用いても同様の実験を行った。

(評価実験)

- [1]光堅牢性は印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルクス)を10日照射した後、再び画像

濃度 $C_f$ を測定し染料残存率 $C_f/C_i \times 100$ を求め評価を行った。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

[2]熱堅牢性については、80℃70%RHの条件下に10日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

[3]耐オゾン性については、前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が5ppmに設定されたボックス内に48時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1, 1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。

何れの濃度でも染料残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

得られた結果を表に示す。

【0146】

【表2】

(表2) EPSON社インクでの実験

	光堅牢性	熱堅牢性	耐オゾン性
EPSON社純正PM写真用紙	B	B	B
R-1 (比較例)	B	B	B
R-2 (比較例)	B	B	B
R-3 (比較例)	B	B	B
R-4 (本発明)	A	A	A
R-5 (本発明)	A	A	A
R-6 (本発明)	A	A	A
R-7 (本発明)	A	A	A
R-8 (本発明)	A	A	A

【0147】

【表3】

(表3) CANON社インクでの実験

	光堅牢性	熱堅牢性	耐オゾン性
CANON社純正写真用紙	B	B	B
R-1 (比較例)	B	B	B
R-2 (比較例)	B	B	B
R-3 (比較例)	B	B	B
R-4 (本発明)	A	A	A
R-5 (本発明)	A	A	A
R-6 (本発明)	A	A	A
R-7 (本発明)	A	A	A
R-8 (本発明)	A	A	A

【0148】

以上より、本発明の効果は明らかである。

【書類名】要約書

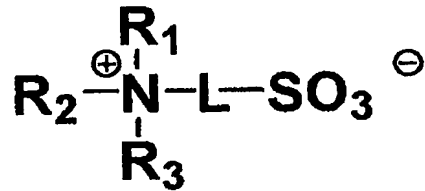
【要約】

【課題】耐候性、特にオゾン耐久性に優れたインクジェット用記録材料を提供する。

【解決手段】支持体上にインク受容層を有するインクジェット用記録材料において、該インク受容層が下記一般式（A）で表される化合物を含有するインクジェット用記録材料。

一般式（A）

【化1】



式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ はアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、それぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。 $\text{L}$ は2価の連結基を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ もしくは $\text{L}$ 中の少なくとも1つに、炭素数8以上の基を含有する。

【選択図】選択図なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 6 9 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社